

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DA PRODUÇÃO DE GÁS HIDROGÊNIO

CHEMOMETRIC STUDY OF PRODUCTION OF HYDROGEN GAS

Flavia Elaine Tomen¹
Everson do Prado Banczek²
Marilei de Fátima Oliveira³
André Lazarin Gallina⁴
Paulo Rogério Pinto Rodrigues⁵

Resumo: O uso de combustíveis fósseis está ameaçado pela sua possível escassez, sendo necessário a busca por alternativas ecológicas para atender a demanda de energia. Uma alternativa limpa e renovável é a utilização do gás hidrogênio, um combustível ecologicamente correto. Neste trabalho o hidrogênio obtido por eletrólise do ácido fórmico, hidróxido de sódio e glicerina tem como objetivo minimizar o consumo energético e possibilitar a utilização da glicerina, que é um subproduto da produção de biodiesel, como catalisador da produção de gás hidrogênio. Utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 para avaliar a melhor concentração das substâncias em relação ao número de mols de hidrogênio produzido. Foram empregadas as técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica catódica e curvas cronoamperométricas. E para análise da superfície do eletrodo de trabalho foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Observou-se que é possível produzir hidrogênio utilizando soluções combinadas de ácido fórmico, hidróxido de sódio e glicerina, e substituir o eletrodo de platina pelo de aço inoxidável 254.

Palavras-Chave: bioenergia, biomassa, glicerina.

Abstract: The use of fossil fuels is threatened by a possible shortage, and it is necessary to search for ecological alternatives to sustain the energy demand. A clean and renewable alternative is the use of hydrogen gas, an environmentally friendly fuel. In this work the hydrogen obtained by electrolysis of formic acid, sodium hydroxide and glycerin aims to minimize energy consumption and allow the use of glycerin, which is a byproduct of biodiesel production, as a catalyst for hydrogen gas production. It was used a 2^3 factorial design to evaluate the optimal concentration of substances in relation to the number of moles of hydrogen produced. The electrochemical techniques the open circuit potential, cathodic potentiodynamic polarization and chronoamperometric curves were employed. And to analyze the surface of the working electrode scanning electron microscopy was used. It was noticed that it is possible to produce hydrogen by using formic acid, sodium hydroxide and glycerin combined solutions and replace the platinum electrode by stainless steel 254.

Keywords: bioenergy, Biomass, glycerin.

1 INTRODUÇÃO

Devido aos problemas de poluição e efeito estufa, o uso de energia derivada de combustíveis fósseis tem sido minimizado. É necessário pensar em novas políticas governamentais e novas tecnologias para produção e distribuição, pois estima-se um crescimento da demanda mundial por energia nas próximas décadas. Neste cenário, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em

¹ Mestranda em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste. E-mail: flavia_et@hotmail.com

² Doutor em Ciências – Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP. Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste. E-mail: edopradobanczek@yahoo.com.br

³ Doutora em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Docente do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. E-mail: ofmarilei@gmail.com

⁴ Doutor em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Docente do Departamento de Química da Universidade Federal da Fronteira Sul. E-mail: andregallina@gmail.com

⁵ Doutor em Química, Universidade de São Paulo. Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste. E-mail: prprodriques@gmail.com

pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis (Garcia, 2006).

A matriz energética mundial é constituída principalmente por fontes não renováveis de energia, porém a realidade do Brasil é diferente, as fontes renováveis contribuírem em uma maior parcela na matriz energética nacional, cerca de 43% no ano de 2012. (Balanço Energético Nacional, 2013). Este perfil energético está associado às grandes bacias hidrográficas e clima apropriado para o cultivo de várias plantas para a geração de energia da biomassa. O Brasil ainda apresenta dependência em relação às energias não renováveis, além do seu crescimento ao longo dos últimos anos, este fato associado a recente crise energética têm determinado o incentivo do governo a busca por alternativas energéticas, como: biodiesel, etanol, biogás, células fotovoltaicas e outros combustíveis renováveis (Gallina, 2011).

Alvo de muitos incentivos governamentais, as células combustíveis são empregadas na geração de energia elétrica pela conversão eletroquímica de um combustível (gás hidrogênio, metanol, entre outros), produzindo uma corrente contínua (Ticianelli e Gonzalez, 1989). São compostas por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e estes são separados entre si, por um eletrólito que tem a função de transportar os prótons do ânodo para o cátodo para que se feche o circuito (Guo *et al.*, 2011 e Costa, 2010).

A utilização das células combustíveis tem inúmeras vantagens, principalmente com relação à eficiência, que pode chegar a 90%, seu tamanho é relativamente pequeno, coprodução de calor e não produz nenhum tipo de ruído quando em funcionamento. Existem atualmente vários tipos de células combustíveis, que utilizam os mais variados tipos de combustíveis, estes novos modelos foram desenvolvidos com o intuito de se aumentar a eficiência e utilizar a reforma de combustíveis de origem renovável, como o etanol e o hidrogênio (Medeiros, 2010).

O hidrogênio tem sido considerado um promissor combustível sustentável para o fornecimento de energia, desde que este seja produzido a partir de fontes renováveis ou da utilização de coprodutos (Medeiros, 2010). Atualmente a produção de hidrogênio ocorre por diferentes processos, desde a eletrólise da água até a gaseificação da biomassa. Dentre estes processos a eletrólise é alvo de vários estudos, mas não somente se limitando a água, e sim a outros solventes, como precursores de hidrogênio e também se modificando os eletrodos para maior eficiência na conversão.

O ácido fórmico possibilita uma redução da energia aplicada para desprendimento do gás hidrogênio, quando comparado a eletrolise da água pura (Junge *et al.*, 2008 e Gallina *et al.*, 2014). É um dos compostos do bio-óleo, como mostra a Tabela 1, constituindo 5,7% de sua composição, desta maneira o custo de produção é relativamente baixo, e, suas características físicas e químicas possibilitam o manuseio de maneira simples e segura (Kiliç *et al.*, 2009).

Tabela 1. Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de bagaço de cana e pinheiro (Andrade, 2009)

Compostos	Composição %	
	Bagaço de Cana	Pinheiro
Água	20,8	23,3
Lignina	23,5	24,7
Formaldeído	3,4	3,4
Ácido Fórmico	5,7	3,4
Ácido Acético	6,6	4,5
Acetol	5,8	6,6

Atualmente cientistas buscam novas utilidades para a glicerina um subproduto já

considerado indesejável da reação que dá origem ao biodiesel. Indesejável não por suas qualidades, mas por suas quantidades. Para cada mil litros de biodiesel produzidos são gerados inevitavelmente 100 litros de glicerina, substância tecnicamente chamada de glicerol, um álcool viscoso, inodoro e de sabor adocicado (Escriba *et al.*, 2011).

Estudos revelam que o excesso de glicerina existente atualmente no mundo poderia ser direcionado para a produção de outro combustível renovável e ainda pouco utilizado, o gás hidrogênio (Binlinet *al.*, 2014). Há processos onde a glicerina e água sob temperaturas de 500° a 700°C na presença de catalisadores, como a platina, pode produzir gás hidrogênio, que seria utilizado para alimentar a célula a combustível (Mingvonget *al.*, 2014)

Um método alternativo, que também tem sido proposto para reaproveitamento da glicerina é a produção de hidrogênio a partir da eletrólise alcalina da glicerina, utilizando eletrodos de Ni-Zn, em temperaturas de 50° a 70°C (Ticianelli e Gonzalez, 1989).

O aço inoxidável 254 será utilizado como eletrodo para produção de hidrogênio, devido a este ter um custo relativamente baixo quando comparado a platina que é atualmente empregada, além de que em estudos preliminares este aço inoxidável destacou-se em relação a produção de hidrogênio via eletrólise da água. Este aço inoxidável tem elevada resistência a corrosão e é empregado em vários seguimentos da indústria (Gallinaet *al.*, 2014).

O foco deste trabalho está no uso do ácido fórmico derivado da biomassa na presença dos íons OH⁻ e glicerina na produção do gás hidrogênio, utilizando como eletrodo o aço inoxidável austenítico 254, no lugar de platina, com intuito de minimizar custo com o eletrodo de trabalho (Tomen *et al.*, 2013).

Dentro deste contexto, este trabalho apresenta um método simples para obtenção do gás hidrogênio, utilizando reagentes de baixo custo, dentro de um processo que utiliza temperatura ambiente e possibilita um menor gasto energético na eletrólise.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para avaliação da reação de desprendimento do hidrogênio, foi utilizada uma célula eletroquímica, de três eletrodos:

Auxiliar: Um eletrodo de platina com uma área de aproximadamente 25 cm².

Referência: Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag_(s)/AgCl_(s)), acoplado de um capilar de Luggin.

Trabalho: Aço inoxidável 254.

A célula eletrolítica utilizada consiste de uma célula com capacidade de aproximadamente 30 mL, com um capilar de Luggin com reservatório para o eletrodo de referência, conforme a Figura 1. Esta célula foi empregada nos ensaios de polarização potenciodinâmica catódica, cronoamperometria e potencial de circuito aberto (E_{CA}), ligada a um potenciostatamarca Gamry PCA 4/300. Todos os ensaios foram realizados com eletrodo estático.

O eletrólito estudado foi o ácido fórmico, contendo glicerina e íons hidróxido.

O ácido fórmico foi obtido, por destilação fracionada de amostra de bio-óleo derivado de bagaço de cana.

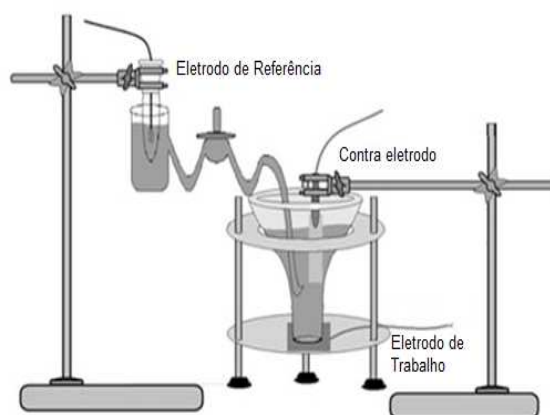


Figura 1. Desenho esquemático da célula eletroquímica empregada (Galina, 2014)

2.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CATÓDICA (PPC)

Para o estudo da reação de desprendimento de hidrogênio foi utilizada a polarização potenciodinâmica catódica, aplicando um potencial de 0 a -1,5 V contra o referêcia de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} e o registro dos ponto foi feita a cada 10 mV.

2.3 CRONOAMPEROMETRIA (CR)

O ensaio decronoamperometria foi realizada em um potencial de -1,5 V contra o eletrodo de referêcia de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, durante um período de 560 s.

Os ensaios foram realizados na temperatura de $25^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{ C}$, em duplicata, caso a diferença entre as medidas for superior a 5%, realiza-se a triplicata.

As variáveis avaliadas foram: concentração do ácido fórmico, da glicerina e de hidróxido de sódio, conforme a Tabela2, obtida pelo desenvolvimento de um planejamento fatorial.

Tabela 2. Delineamento fatorial para o efeito da concentração dos componentes do eletrólito na produção de gás hidrogênio

Ensaio	HCOOH mol L ⁻¹	NaOH mol L ⁻¹	Glicerina % (v/v)
1	3,00	1,50	0,10
2	2,50	1,50	0,00
3	3,50	1,50	0,20
4	2,50	1,50	0,20
5	2,50	2,50	0,20
6	3,50	2,50	0,00
7	3,50	1,50	0,00
8	3,00	2,00	0,20
9	3,50	2,00	0,10
10	3,00	2,50	0,10
11	2,50	2,50	0,00
12	2,50	2,00	0,10
13	3,50	2,50	0,20
14	3,00	2,00	0,00
15	3,00	2,00	0,10
Fatores	Níveis		
	+	-	±
[HCOOH] mol L ⁻¹	3,50	3,00	2,50
[Glicerina] % (v/v)	0,20	0,00	0,10
[NaOH] mol L ⁻¹	2,50	1,50	2,00

2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para avaliar a superfície do eletrodo foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEJA3 XMU.

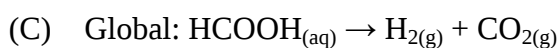
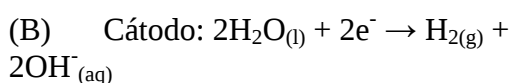
O eletrodo de aço inoxidável 254 foi preparado polindo a superfície até pasta de diamante ¼ µ e secado com ar quente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 REAÇÃO DE ELETRÓLISE

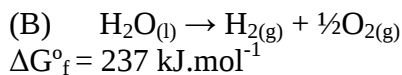
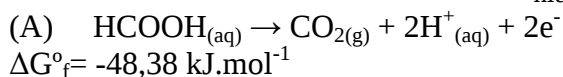
Durante a eletrólise da água em soluções aquosas de ácido fórmico as reações de oxidação e redução, sobre eletrodos de platina podem ser representadas pelas equações 1A até 1C (GUO *et al.*, 2011).

Equação 1. Reação de oxidação (A), redução (B) e global (C) para a eletrólise da água em ácido fórmico.



Neste mesmo artigo os autores justificaram termodinamicamente a menor energia empregada na eletrólise utilizando ácido fórmico, pelo ΔG°_f de oxidação do ácido fórmico, como apresentado nas equações 2A e 2C.

Equação 2. Energia livre de Gibbs padrão de formação da oxidação do ácido fórmico (a) e da produção de gás hidrogênio (b).

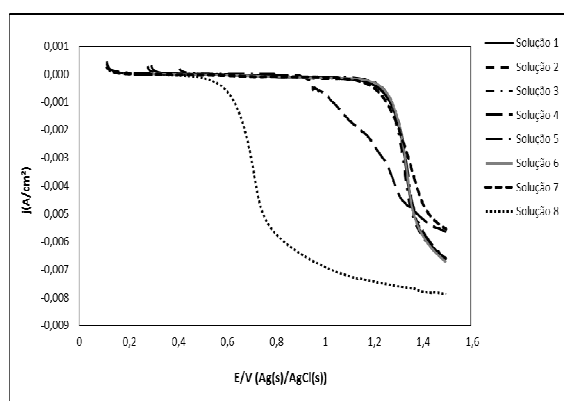


De acordo com as equações 2A e 2B, termodinamicamente a decomposição do ácido fórmico em gás hidrogênio é espontânea e desta maneira, minimiza a energia empregada durante a produção de hidrogênio.

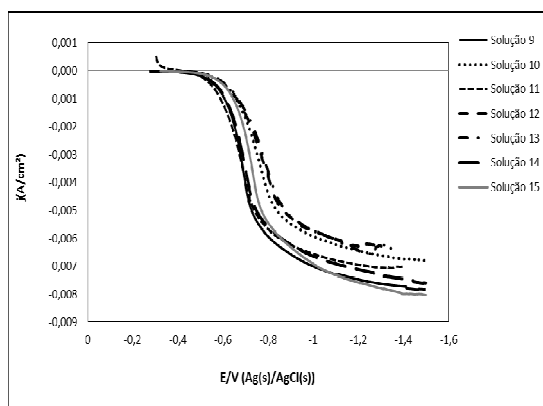
3.2 DESPRENDIMENTO DE GÁS HIDROGÊNIO

Para os eletrólitos descritos no delineamento fatorial da Tabela 2 foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica catódica para avaliar a solução que possui o menor potencial para desprendimento de hidrogênio.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de polarização do eletrodo de aço inoxidável 254 quando em contato com as diferentes concentrações das soluções estudadas.



(2A)



(2B)

Figura 2. Polarização potenciodinâmica catódica do aço inoxidável 254 para diferentes soluções conforme Tabela 2

De modo geral, as soluções apresentaram um comportamento similar ao serem

submetidas à variação de potencial, destacando-se entre estas, as soluções 8, 9, 11 e 14 que possuem menor potencial de desprendimento de hidrogênio.

A avaliação com relação à produção de gás hidrogênio foi realizada empregando a cronoamperometria, e a partir da corrente de estabilização e com o auxílio das Leis de Faraday, calculou-se a quantidade produzida de gás hidrogênio, para os ensaios da Tabela 2.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de CR, no potencial de -1,5 V, para as soluções estudadas.

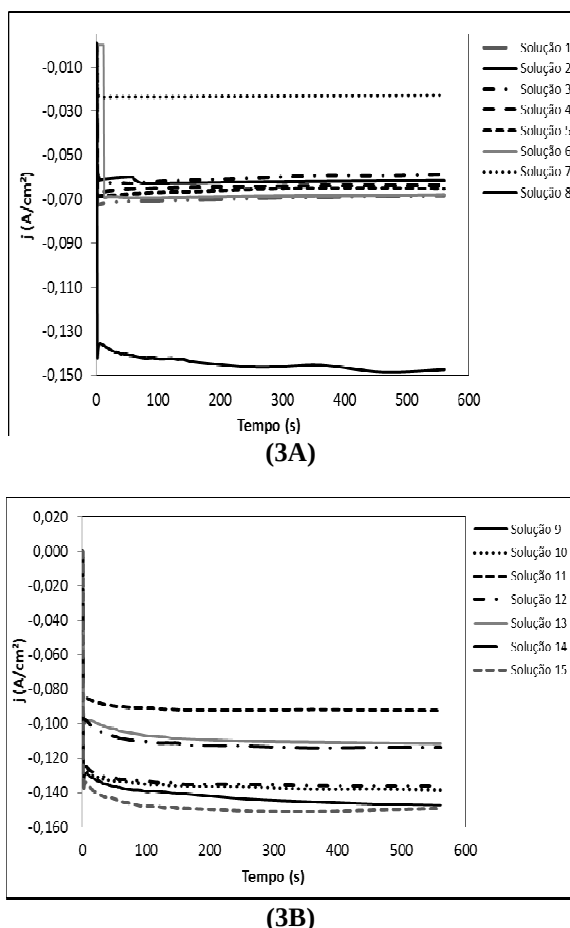


Figura 3. Cronoamperometrias do aço inoxidável 254, no potencial de -1,5 V ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$) por 560 segundos, em solução de HCOOH contendo hidróxido de sódio e glicerina em diferentes concentrações

Na Tabela3 são apresentados os valores médios de estabilização da densidade de corrente (j) e o número de mols ($\text{nH}_{2(g)}$) produzidos de $\text{H}_{2(g)}$ para cada uma das soluções avaliadas.

Os resultados apresentados na Tabela3 mostram que utilizando a solução 1 tem-se uma maior quantidade de hidrogênio produzido, nas condições de concentração de ácido fórmico igual a 3 mol L^{-1} , NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e de glicerina de 0,1 % v/v.

Tabela 3. Valores médios de j e $nH_{2(g)}$ para as cronoamperometrias em $E = -1,5 \text{ V/Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$, para os diferentes meios estudados

Ensaio	$j(\text{A cm}^{-2})$	$nH_2 \text{ (mols cm}^{-2})$
1	-0,1492	$4,34 \times 10^{-4}$
2	-0,1384	$4,02 \times 10^{-4}$
3	-0,1137	$3,30 \times 10^{-4}$
4	-0,1473	$4,28 \times 10^{-4}$
5	-0,0227	$6,60 \times 10^{-5}$
6	-0,1115	$3,24 \times 10^{-4}$
7	-0,1474	$4,29 \times 10^{-4}$
8	-0,0620	$1,80 \times 10^{-4}$
9	-0,0683	$1,98 \times 10^{-4}$
10	-0,0587	$1,70 \times 10^{-4}$
11	-0,0650	$1,89 \times 10^{-4}$
12	-0,0640	$1,86 \times 10^{-4}$
13	-0,1360	$3,95 \times 10^{-4}$
14	-0,0680	$1,97 \times 10^{-4}$
15	-0,0921	$2,67 \times 10^{-4}$

Utilizando o planejamento experimental apresentado na Tabela 2, tendo como resposta o número de mols de hidrogênio produzido, foi feito o estudo de superfície de resposta apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração de HCOOH, Glicerina e NaOH a partir do planejamento fatorial

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	Significante	0,0002
A-[HCOOH]/mol.L ⁻¹	7,56	0,0124
B-[NaOH] mol.L ⁻¹	22,16	0,0001
C-[Glicerina] % v/v	4,64	0,0437
AB	11,91	0,0025
AC	0,062	0,8061
BC	0,027	0,8708
Desvio padrão = $7,13 \times 10^{-5}$		$R^2=0,7496$
Erro Padrão = $1,47 \times 10^{-5}$		

De acordo com os resultados na Tabela 4 o modelo estatístico que melhor representa este estudo é o modelo quadrático, devido a apresentar um p-valor menor que 0.05 e leva em consideração os efeitos principais (HCOOH, NaOH, Glicerina) e suas interações em pares (AB, AC, BC). Pode-se retirar outras informações desta análise multivariada como, por exemplo, quais variáveis e interações influenciam positivamente nos resultados, apenas analisando a grandeza do valor destes efeitos. Desta maneira pode-se perceber que o efeito dos três fatores é positivo, sendo mais significativo o efeito do NaOH e a interação HCOOH-NaOH na produção de hidrogênio. Esta informação é relevante, pois mostra a que a concentração de hidróxido é determinante para a produção do gás hidrogênio. Este

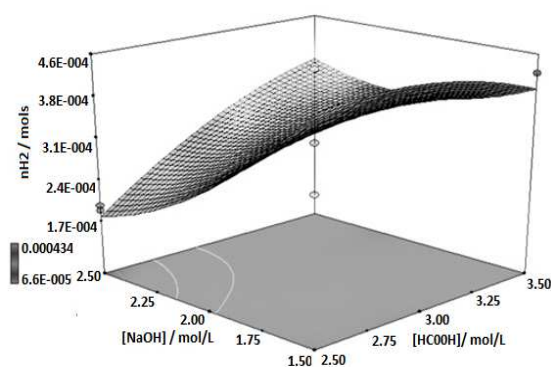
comportamento pode se melhor visualizado pela equação 3, que foi obtida do modelo quadrático e que representa o número de mols de hidrogênio produzido dentro dos limites estudados.

Equação 3. Cálculo do número de mols de $H_{2(g)}$ dentro dos limites estudados

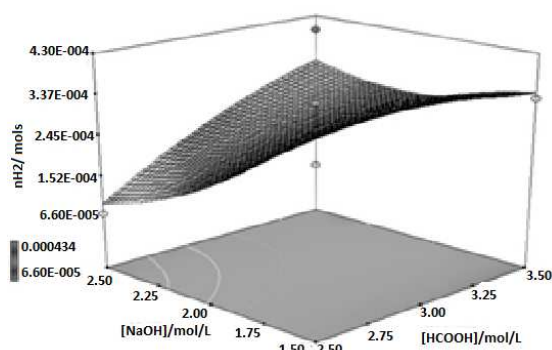
$$nH_2 = 1.55 \times 10^{-3} + 2.32 \times 10^{-4} \cdot A - 1.54 \times 10^{-3} \cdot B - 2.25 \times 10^{-3} \cdot C + 2.46 \times 10^{-4} \cdot A \cdot B + 8.87 \times 10^{-5} \cdot A \cdot C - 5.87 \times 10^{-5} \cdot B \cdot C - 1.07 \times 10^{-4} \cdot A^2 + 1.65 \times 10^{-4} \cdot B^2 + 8.80 \times 10^{-3} \cdot C^2$$

De acordo com esta equação 3 pode-se prever novos valores de número de mols de H_2 , dentro dos níveis estudados. A equação 3 também mostra que o NaOH irá determinar os valores de n obtidos.

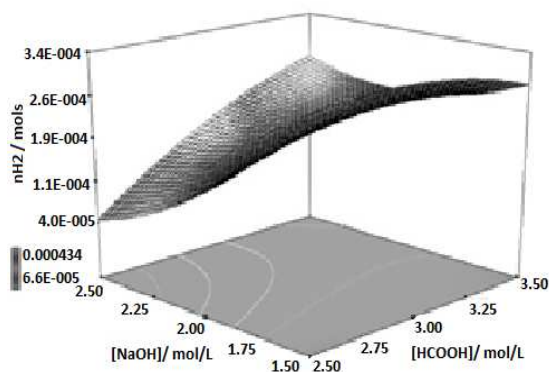
As superfícies de respostas do modelo quadrático do planejamento fatorial descrito na Tabela 2 são apresentadas na Figura 4.



(4A)



(4B)



(4C)

Figura 4. Superfícies de resposta obtidas para estudo da relação entre as variáveis concentração de HCOOH e NaOH em função do número de mols de H_2 produzido nas seguintes condições: Em (A) para o nível mínimo sem glicerina (0,0 % v/v), (B) para o nível superior (0,20% v/v) e (C) para o nível central (0,10 % v/v)

Na Figura 4A observa-se uma tendência de aumento do número de mols de hidrogênio, quando se utiliza valores de concentração do ácido fórmico de 3 e 3,5 mol L⁻¹ sem a presença de glicerina, porém quando se tem a glicerina na concentração de 0,2 % tem-se uma redução na produção do gás (4B). A concentração da base que influencia positivamente é de 1,5 a 2,0 mol L⁻¹.

3.3 SUPERFÍCIE DO ELETRODO

A superfície do eletrodo de aço inoxidável 254, foi analisada por MEV conforme a Figura 5.

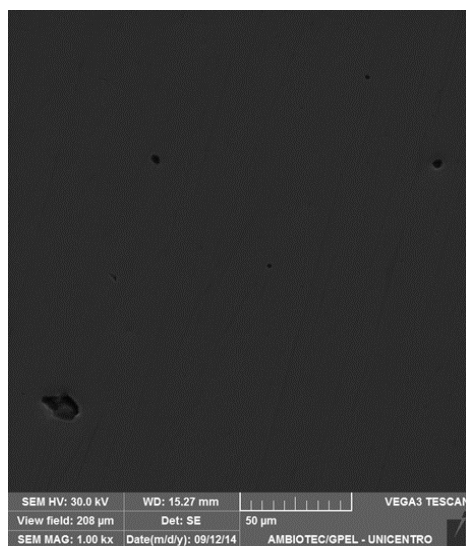


Figura 5. Imagem da microscopia eletrônica de varredura gerada por energia dispersiva do aço inoxidável 254 polido até pasta de diamante ¼ µ, com aumento de 1000x.

Observa-se que há inclusões, ou seja, pequenas partículas que ficam dispersas na matriz metálica. Esse é o defeito de superfície mais comum que surge durante a fabricação do aço.

Na Tabela 5 é apresentado o ensaio de EDS da superfície do eletrodo de aço inoxidável 254.

Tabela 5. EDS (Energy Dispersive X-ray) da superfície do eletrodo de aço inoxidável 254

Elemento	(%)
Fe	52,86
Cr	19,69
Ni	16,17
Mo	6,58
C	4,12
Si	0,61

A Tabela 5 mostra a composição da matriz do aço inoxidável 254, sendo os elementos principais o ferro, cromo, níquel e molibdênio.

O aço inoxidável 254 é o metal indicado para se produzir H_{2(g)} este fato é justificado pela presença de molibdênio, na composição da liga deste aço, pois este elemento químico é um catalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio conhecido na literatura pela menor energia de ativação envolvida no processo (BOTTONet *al.*, 2008).

A Figura 6 mostra a superfície do eletrodo após contato de 3 horas com solução de ácido fórmico 3mol L^{-1} + NaOH $1,5\text{mol L}^{-1}$.

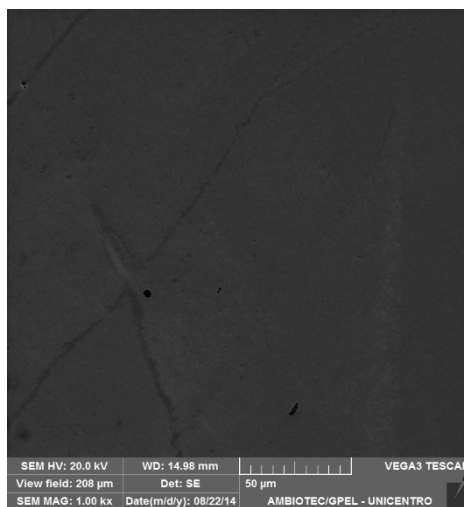


Figura 6. Imagem da microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável 254 polido até pasta de diamante $\frac{1}{4}\mu$ e após contato com solução. Aumento de 1000x

A estrutura morfológica da superfície do eletrodo mostrada na Figura 6 sugere que não há interação da solução com a superfície metálica, evidenciando a alta resistência a corrosão do material em estudo.

4 CONCLUSÃO

- (1) É possível utilizar o aço inoxidável 254 empregando ácido fórmico 3mol L^{-1} , derivado da biomassa, para geração de gás hidrogênio no lugar dos eletrodos de platina;
- (2) O planejamento experimental sugere que o emprego do aço 254 em ácido fórmico 3mol L^{-1} tem maior eficiência na produção do gás hidrogênio com a adição dos íons OH^- na concentração de $1,5\text{mol L}^{-1}$ e glicerina 0,1 % v/v;
- (3) A geração do gás hidrogênio empregando glicerina nas condições experimentais deste trabalho podem ser feitas a temperatura ambiente minimizando o custo energético citado na literatura.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, R. D. A. Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo. Dissertação Mestrado em Química, Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2009.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2013. <https://ben.epe.gov.br>. Acesso em 03/04/2014.
- BINLIN, D., YONGCHEN, S.C., WANG, H.C. & YUJIE, X. Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges. *RenewSustEnerg Rev.* 30, 950–960, 2014.
- BOTTON, J. P., LOGET, G., MARTINI, E. M. A., SOUZA, M. O., SOUZA, R. F. Eletrodos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água utilizando BMI.BF₄ como eletrólito, 2008.
- COSTA, J. B. Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal

do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

ESCRIBA, M., VILLORBINA, J. G., BALCELLS, M., BLANCH, C., BARNIOL, N. & CANELA, R. Use of Crude Glycerol from Biodiesel Producers and Fatty Materials to Prepare Allyl Esters. *WasteBiomass Valor*, 285-290, 2011.

GALLINA, A. L. Uma alternativa sustentável para produção de biodiesel: *Cyperusesculentus*. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2011.

GALLINA, A. L., DIAS, B. V. & RODRIGUES, P. R. P. Aplicação de Aços Inoxidáveis na Geração de Hidrogênio como combustível. *Virtual Quim.*, 6, 224-234, 2014.

GARCIA, C. M. Transesterificação de Óleos Vegetais. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. Dissertação de Mestrado, 2006.

GUO, W. L., LI, L., LI, L. L., TIAN, S., LIU, S. L. & WU, Y. P. Hydrogen production via electrolysis of aqueous formic acid solutions, *Int J Hydrogen Energ* 36, 9415-9419, 2011.

JUNGE, H., LOGES, B., BODDIEN, A. & BELLER, M. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid at room temperature and application in H₂/O₂ fuel cells. 17 th World Hydrogen Energy Conference, Brisbane, Australia 15 – 19 June 2008.

KILIÇ, E. O., KOPARAL, A. S. & OGUTVEREN, U. B. Hydrogen production by electrochemical decomposition of formic acid via solid polymer electrode. *Fuel Process Technol*, n°90, p.158-163, 2009.

LOBO, V. M. M. The Definition of Electrolyte. *PortugaliaeElectrochimica Acta*, v. 14, p. 27-30, 1996.

MEDEIROS, E. F. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Energéticos (CGEE), Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação, CGEE: Brasília, 2010.

MINGYONG, W., ZHI, W., XUZHONG, G. & ZHANCHENG, G. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renew Sust Energ Rev*. 29, 573–588, 2014.

SILVA, A. G. S. G. da. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio. Dissertação Mestrado em Engenharia. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

TICIANELLI, E. A. & GONZALEZ, R. Células a Combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*. 12, 268-272, 1989.

TOMEN, F. E., GALLINA, A. L., DIAS, B. V., OLIVEIRA, M. F. & RODRIGUES, P. R. P. Produção de gás hidrogênio em ácido fórmico utilizando diferentes eletrodos metálicos. 8º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo/SP, 2013.